

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 3月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-072994

[ ST.10/C ]:

[ JP2003-072994 ]

出 願 人

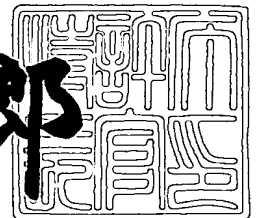
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

2003年 6月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046410

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA14F637

【提出日】 平成15年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 3/38  
H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 伊藤 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 飯島 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 青山 智

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 井口 哲

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 沼田 耕一

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000028

【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所

【代表者】 下出 隆史

【電話番号】 052-218-5061

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-248054

【出願日】 平成14年 8月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 133917

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 中温域で作動可能な燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池用の電解質膜であって、

水分を含んだ含水電解質層と、

該電解質層の両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する電解質膜

【請求項 2】 請求項 1 記載の電解質膜であって、

前記含水電解質層は、固体高分子膜である電解質膜。

【請求項 3】 請求項 1 記載の電解質膜であって、

前記燃料電池の酸素極側に配置される緻密膜は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成される電解質膜。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 いずれか記載の電解質膜であって、

前記燃料電池の水素極側に配置される緻密膜は、パラジウムまたはパラジウム合金で形成される電解質膜。

【請求項 5】 請求項 1 記載の電解質膜であって、

前記水素透過性材料の緻密膜は、異種金属からなる少なくとも 2 層の水素分離膜層から構成され、

該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えた

電解質膜。

【請求項 6】 請求項 5 記載の電解質膜であって、

前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも 1 つを含む電解質膜。

【請求項 7】 燃料電池であって、

請求項 1 ～ 6 いずれか記載の電解質膜と、

該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな

燃料ガスを供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

【請求項 8】 燃料電池用の電解質膜であって、  
緻密な水素透過性材料で形成された基材と、  
該基材上の少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える電解質膜。

【請求項 9】 請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層の面のうち前記基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備える電解質膜。

【請求項 10】 請求項 9 記載の電解質膜であって、  
前記基材と前記被膜とは異種の金属材料で形成される電解質膜。

【請求項 11】 請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記水素透過性材料の基材は、異種金属からなる少なくとも 2 層の水素分離膜層から構成され、  
該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えた  
電解質膜。

【請求項 12】 請求項 11 記載の電解質膜であって、  
前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも 1 つを含む電解質膜。

【請求項 13】 請求項 8 ～ 12 いずれか記載の電解質膜であって、  
前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成される電解質膜。

【請求項 14】 請求項 13 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層は固体酸化物で形成されており、  
前記基材と前記電解質層との界面の少なくとも一部に、前記電解質層中の酸素原子と前記基材との反応を抑制する反応抑制層を備えた  
電解質膜。

【請求項 15】 請求項 14 記載の電解質膜であって、  
前記反応抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体のうち少なくとも 1

つを含む電解質膜。

【請求項 1 6】 請求項 8 記載の電解質膜であって、

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、

前記複合酸化物は、第 2 サイトの成分に対する第 1 サイトの成分のモル比が、前記一定の比より小さい混合比で合成された複合酸化物である

電解質膜。

【請求項 1 7】 請求項 8 記載の電解質膜であって、

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、

前記複合酸化物は、前記アルカリ金属元素とともに酸化物を形成する第 3 の元素の酸化物を所定量含んだ状態で合成された複合酸化物である

電解質膜。

【請求項 1 8】 燃料電池であって、

請求項 8 ～ 1 7 いずれか記載の電解質膜と、

該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

【請求項 1 9】 請求項 1 8 記載の燃料電池であって、

前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかであるとともに、該基材よりも水素極側に、前記電解質層が存在するよう配置されている燃料電池。

【請求項 2 0】 請求項 1 8 または 1 9 記載の燃料電池であって、

前記電解質膜は、前記電解質層と酸素極との間に、前記基材および被覆の少なくとも一方が介在するよう配置される燃料電池。

【請求項 2 1】 燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、

水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、  
該電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法。

【請求項 2 2】 燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、

a) 緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、  
b) 該基材の少なくとも一方の面に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 2 2 記載の製造方法であって、

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、

前記工程 b) は、前記複合酸化物を、第 2 サイトの成分に対する第 1 サイトの成分のモル比を、前記一定の比より小さい混合比で合成する工程を備える製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 2 2 記載の製造方法であって、

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、

前記工程 b) は、前記複合酸化物を、前記アルカリ金属元素と酸化物を形成する第 3 の元素の酸化物を所定量含んだ状態で合成する工程を備える製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中温域で作動可能な燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、水素と空気の電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。燃料電池のうち、固体の電解質膜を用いたものには、固体高分子膜型などの低温型の燃料電池、固体酸化物型などの高温型の燃料電池が存在

する。

【 0 0 0 3 】

固体高分子膜型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にナフィオン（登録商標）などの高分子膜を用いるものである。かかる電解質膜では、含水率が低くなると、イオン伝導率が低下し、膜抵抗が大きくなる。従って、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、水分の極端な蒸発を回避できる低温での運転が必要とされる。現状では、固体高分子膜型の燃料電池は、一般に約 1 5 0℃以下の範囲で運転される。

【 0 0 0 4 】

固体酸化物型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にジルコニアその他の無機質の薄膜を用いるものである。かかる電解質膜の膜抵抗は、低温になるほど増加する傾向にあるため、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、比較的高温での運転が必要とされる。電解質膜の膜厚を薄くすることにより膜抵抗を低減することも可能ではあるが、多孔質体で形成される電極上に緻密な薄膜を形成することは非常に困難であり、十分な薄膜化は図られていない。現状では、固体酸化物型の燃料電池は、一般に約 7 0 0℃以上の温度で運転される。

【 0 0 0 5 】

なお、膜を複数層で構成した例として、V B 族元素（バナジウム V , ニオブ N b , タンタル T a ）のベース金属両面に水素透過性中間層を介してパラジウム P d を被覆した 5 層構造の水素分離膜が特許文献 1 で提案されている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開平 7 - 1 8 5 2 7 7 号公報

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

従来、固体の電解質膜を用いた燃料電池には、約 1 5 0 ~ 7 0 0℃の中温域で動作するものが存在しなかった。一般に、電解質の膜抵抗は、温度が高いほど低くなる傾向にあるから、固体高分子膜型の燃料電池については、動作温度の高温化が望まれていた。一方、燃料電池の動作温度が極端に高い場合、燃料電池を用



いるシステムにおいて、耐熱性を考慮した構成部材や構造とする必要があり、設計上の制約が大きかった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、これらの課題に鑑み、低温型の燃料電池の動作温度の高温化、高温型の燃料電池の動作温度の低温化を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題の少なくとも一部を解決するために、本発明における燃料電池用の第1の電解質膜を以下の構成とした。第1の電解質膜は、水分を含んだ含水電解質層と、その両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する3層構造とする。緻密膜で含水電解質層の両面を被覆することにより、高温下で運転しても含水電解質層の水分の蒸発を抑制することができ、膜抵抗の増大を抑制することができる。従って、かかる電解質膜を用いることにより、低温型の燃料電池の動作温度を向上させることができる。含水電解質層は、例えば、ナフィオン（登録商標）などの固体高分子膜、ヘテロポリ酸系や含水 $\beta$ アルミナ系などセラミック、ガラス、アルミナ系に水分を含ませた膜を用いることができる。

【 0 0 1 0 】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に酸素極側に配置される緻密膜は、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかとすることができる。例えば、バナジウム単体としてもよいし、バナジウム-ニッケル合金などとしてもよい。一般にこれらの材料は、水素の透過性が高く、比較的安価であるため、かかる用途に適している。これらの材料を、水素極側の緻密膜に適用することも可能ではあるが、水素脆化を回避するためには酸素極側に用いる方が好ましい。

【 0 0 1 1 】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に水素極側に配置される緻密膜は、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金とすることができる。パラジウムは、比較的高い水素透過性を有するとともに、水素脆化し難い材料だからであ

る。

【 0 0 1 2 】

前記水素透過性材料の緻密膜は、異種金属からなる少なくとも2層の水素分離膜層から構成され、該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えるものとしても良い。

【 0 0 1 3 】

水素透過性材料は、例えば、パラジウム／バナジウム／パラジウムなどのサンドウィッチ構造膜を用いる場合もある。バナジウムはパラジウムよりプロトンまたは水素原子の透過速度が速く、安いという利点があるが、水素分子をプロトン等に分離する能力が低いという欠点もある。水素分子をプロトンに分離する能力が高いパラジウムの薄膜をバナジウムの片面または両面に形成することで、透過性能を向上させることができる。金属は、バナジウム以外にも、ニオブ、タンタルなどVB族の金属が用いられる場合がある。

【 0 0 1 4 】

しかし、このように形成した水素透過性材料では、異種金属の相互拡散により水素透過性能が経時的にもしくは製造時の熱処理で低下してしまう。そのような電解質膜を燃料電池に用いると、電池の起電力も低下してしまう。そこで、本発明のように金属拡散抑制層を備えれば、異種金属同士の金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。金属拡散抑制層は、連続に異種金属の接触界面すべてにつけても良いし、非連続につけても良い。非連続的につける場合は、島状であっても良い。

【 0 0 1 5 】

前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも1つを含むものとしても良い。

【 0 0 1 6 】

プロトン伝導体は、プロトンを透過し、電子を透過しない伝導体である。混合伝導体は、プロトンも電子も透過する。一方、絶縁体はプロトンも電子も透過しない。セラミックスはプロトン伝導体の一種であり、プロトン非伝導性の金属は、電子は透過するがプロトンは透過しない。絶縁体を金属拡散抑制層として用い

る場合は、非連続につけることが望ましい。金属拡散抑制層は、プロトン伝導体などを含む複合材料や傾斜材料であっても良い。

【0017】

本発明は、第1の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第1の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

【0018】

本発明における第2の電解質膜は、緻密な水素透過性材料で形成された基材と、その少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える。こうすれば、緻密な基材上に成膜することにより、電解質層を十分に薄膜化することができる。例えば、従来、 $10\mu\text{m}$ 以上であった電解質層の厚さを、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることが可能である。従って、第2の電解質膜を用いることにより、高温型の燃料電池の動作温度を低温化することができる。無機質の電解質層は、例えば、 $\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{SrCeO}_3$ 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができる。電解質層は、基材の片面のみに成膜してもよいし、両面に成膜してもよい。後者は、電解質層で基材を挟んだ構成と捉えることもできる。

【0019】

第2の電解質膜において、基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備えてもよい。水素透過性材料としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金、パラジウム、パラジウム合金などを用いることができる。かかる被膜を用いることにより、電解質層を保護することができる。

【0020】

第2の電解質膜において、基材と被膜とは異種の金属材料で形成してもよい。異種の金属材料の接触面では、拡散による合金化が生じることがあるが、この構成では、異種金属間に電解質膜を介在させることにより、両金属の特性を活かしつつ、合金化を回避できる利点もある。異種金属としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかと、パ

ラジウムまたはパラジウム合金という組み合わせとすることができる。

【 0 0 2 1 】

前記水素透過性材料の基材は、異種金属からなる少なくとも2層の水素分離膜層から構成され、該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えるものとしても良いし、前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも1つを含んでいても良い。その作用・効果は第1の電解質膜の場合と同様である。

【 0 0 2 2 】

第2の電解質膜において、例えば、基材はバナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成することが好ましい。これらの材料は、水素透過性が高く、比較的安価であるため、低コストで十分な厚みの基材を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

前記電解質層は固体酸化物で形成されており、前記基材と前記電解質層との界面の少なくとも一部に、前記電解質層中の酸素原子と前記基材との反応を抑制する反応抑制層を備えるものとしても良い。

【 0 0 2 4 】

電解質層が固体酸化物である場合、電解質層と基材が接触していると、電解質中の酸素と基材が反応して、基材が酸化物となる。このような電解質膜を燃料電池に用いると、水素透過性が低下するので、燃料電池の起電力は通常より低下する。そこで、反応抑制層を備えることで、酸素と基材の反応を抑制し、起電力の低下を抑制することができる。反応抑制層は、連続に電解質層と基材との接触界面すべてにつけても良いし、非連続につけても良い。非連続的につける場合は、例えば島状であっても良い。

【 0 0 2 5 】

前記反応抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体のうち少なくとも1つを含むものとしても良い。絶縁体を反応抑制層として用いる場合は、非連続につけることが望ましい。

## 【 0 0 2 6 】

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第1サイトを、その他の元素を主成分とする第2サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物を用いることができる。このとき、前記複合酸化物は、第2サイトの成分に対する第1サイトの成分のモル比が、前記一定の比より小さい混合比で合成された複合酸化物であっても良い。

## 【 0 0 2 7 】

アルカリ金属が、燃料電池におけるカソード・アノードガス中に含まれる $\text{CO}_2$ と反応すると、アルカリ金属炭酸塩を生成する。このアルカリ金属炭酸塩は、燃料電池の導電率の低下、電解質層の崩壊といった深刻な問題を引き起こす。

## 【 0 0 2 8 】

アルカリ金属は、複合酸化物として存在する場合に比べて、アルカリ金属酸化物として存在するほうが、はるかに $\text{CO}_2$ と反応しやすい。

## 【 0 0 2 9 】

本発明では、前記複合酸化物を、第2サイトの成分に対する第1サイトの成分のモル比が、前記一定の比より小さい混合比で合成することで生成することにより、アルカリ金属酸化物を残存させないようにすることができる。従って、アルカリ金属酸化物の生成を抑制することができる。アルカリ金属元素やその他の元素は、それぞれ複合酸化物の第1サイトや第2サイトの主成分であればよく、不純物が混ざっていても良い。複合酸化物としては、例えばペロブスカイトやパイロクロア、スピネルなどがある。第2サイトには、希土類元素（セリウムCe, ジルコニウムZr, イットリウムY, イッテリビウムYb）が用いることができる。

## 【 0 0 3 0 】

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第1サイトを、その他の元素を主成分とする第2サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、前記複合酸化物は、前記アルカリ金属元素とともに酸化物を形成する第3の元素の酸化物を所定量含んだ状態で合成された複合酸化物であっても良い。

## 【 0 0 3 1 】

第 3 の元素により、アルカリ金属元素は、アルカリ金属酸化物としてではなく、アルカリ金属と第 3 の元素を含む酸化物として存在するようになるので、アルカリ金属炭酸塩の発生を抑制することができる。第 3 の元素としては、チタン  $Ti$  , マンガン  $Mn$  , 鉄  $Fe$  などがある。第 3 の元素の酸化物は、 $TiO_2$  ,  $MnO_2$  ,  $Fe_2O_3$  などである。

## 【 0 0 3 2 】

本発明は、第 2 の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第 2 の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

## 【 0 0 3 3 】

かかる燃料電池において、基材がバナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかである場合には、基材よりも水素極側に電解質層が存在するよう配置することが好ましい。こうすることでこれらの材料の水素脆化を抑制することができる。基材の水素極側、酸素極側の双方に電解質が存在しても構わない。

## 【 0 0 3 4 】

燃料電池においては、電解質層と酸素極との間に、基材および被覆の少なくとも一方が存在する配置とすることが好ましい。つまり、電解質層が酸素極と直接、接触しない配置とすることが好ましい。こうすることによって、無機質の電解質膜が酸素極と直接接触することにより生じる可能性がある短絡を抑制することができる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明は、電解質膜、燃料電池としての構成の他、電解質膜の製造方法、燃料電池の製造方法として構成してもよい。第 1 の電解質膜の製造方法は、水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法とすることができる。第 2 の電解質膜の製造方法は、緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、基材の少なくとも一方の面に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法とする

ことができる。

#### 【 0 0 3 6 】

燃料電池は、更に、これらの電解質膜に酸素極、水素極、酸化ガス供給部、燃料ガス供給部を設ける工程を備えることにより製造することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

##### 【発明の実施の形態】

##### A. 固体高分子膜型：

##### A 1. 固体高分子膜型：

図 1 は実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極 1 0、水素極 3 0 で電解質膜 2 0 を挟んだ構造となっている。酸素極 1 0 には、酸化ガスとしての空気を供給するための流路が設けられている。水素極 3 0 には、水素リッチな燃料ガスを供給するための流路が設けられている。酸素極 1 0、水素極 3 0 は、カーボンなど種々の材料で形成可能である。

#### 【 0 0 3 8 】

電解質膜 2 0 は、固体高分子膜で形成された電解質層 2 3 の両面を、水素透過性の緻密な金属層が挟んだ多層構造となっている。電解質層 2 3 は、例えば、ナフィオン（登録商標）膜などを用いることができる。電解質層 2 3 の水素極側の面には、パラジウム（P d）の緻密層 2 4 が設けられている。酸素極側には、バナジウム－ニッケル合金（V－N i）の緻密層 2 2 が設けられている。緻密層 2 2 の、酸素極側には、更に、P d の緻密層 2 1 が設けられている。本実施例では、P d の緻密層 2 1、2 4 の厚さは 0. 1  $\mu$  m、V－N i の緻密層 2 2 の厚さは 1 0  $\mu$  m、電解質層 2 3 の厚さは 3 0  $\mu$  m とした。各層の厚さは任意に設定可能である。

#### 【 0 0 3 9 】

電解質層 2 3 は、水分を含有している。電解質層 2 3 の両面は、上述の通り、緻密層 2 2、2 4 で挟まれているため、電解質層 2 3 内の水分が、これらの緻密層 2 2、2 4 を通り抜けて電極、ひいてはセル外に離脱していく可能性は低い。また、電解質層 2 3 の周囲（例えば、図中の領域 A）をシールすることにより、

周囲からの水分の離脱も抑制することができる。本実施例における緻密層 2 2、2 4 および周囲のシールは、電解質層 2 3 の水分を保持する保持機構として機能する。

## 【 0 0 4 0 】

発電過程において、水素極 3 0 に供給された燃料ガス中の水素は、プロトンとなり、電解質層 2 3 を移動し、酸素極 1 0 で酸素と結合して水を生成する。電解質層 2 3 に含有される水分が、プロトンの移動に寄与する。水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金 (Pt) 等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、緻密層 2 1、2 4 と酸素極 1 0、水素極 3 0 との間に設けることができる。緻密層 2 1、2 2 の間、緻密層 2 2 と電解質層 2 3 との間、電解質層 2 3 と緻密層 2 4 との間などに設けるものとしてもよい。

## 【 0 0 4 1 】

図 2 は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、電解質層 2 3 を生成する (ステップ S 1 0)。次に、この電解質層 2 3 の両面に緻密層 2 1、2 2、2 4 を形成する (ステップ S 1 2)。そして、緻密層 2 1、2 4 の両側にそれぞれ電極 1 0、3 0 を取り付ける (ステップ S 1 4)。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

## 【 0 0 4 2 】

以上で説明した燃料電池によれば、電解質層 2 3 の水分を保持することが可能となるため、比較的高温での運転が可能となる。例えば、ナフィオン膜を電解質層 2 3 に用いた場合には、約 2 0 0℃程度での運転が可能である。

## 【 0 0 4 3 】

図 3 は変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。ケース A は、実施例の構造 (図 1) に相当する。つまり、電解質層と酸素極との間に、V-NiV-Ni および Pd からなる酸素極側緻密層を設け、電解質層と水素極との間に、Pd の水素極側の緻密層を設けた構造である。

## 【 0 0 4 4 】

本実施例の燃料電池は、電解質層の両面に緻密層が設けられていればよく、例



えば、ケースBのようにV-Niからなる酸素極側緻密層、およびPdからなる水素極側緻密層を設ける構造としてもよい。また、ケースCのように、酸素極側緻密層および水素極側緻密層ともにPdで構成してもよい。ケースA、Bにおいて、V-Niに代えて、バナジウム(V)を用いてもよい。バナジウム等を酸素極側緻密層に用いたのは、これらの金属が水素脆化しやすいからである。これらの材料を水素極側緻密層に用いることができないことを意味するものではない。図3の変形例も一例に過ぎず、本発明の固体高分子膜型燃料電池には、種々の材料からなる緻密層を適用可能である。

## 【0045】

実施例の燃料電池において、電解質層23として、固体高分子に限らず、ヘテロポリ酸系の膜、含水 $\beta$ アルミナ系の膜を用いてもよい。これらの材料を用いた場合には、約300℃程度での運転が可能である。

## 【0046】

A2：金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型：

図4は、金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第1の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。基本的な構成は図1に示した燃料電池と同様であるが、金属拡散抑制層25が、パラジウム(Pd)の緻密層21とバナジウム-ニッケル合金(V-Ni)の緻密層22の境界面に設けられている点で図1とは異なっている。

## 【0047】

本実施例では、金属拡散抑制層25は、緻密体であり、その厚さは1 $\mu$ mとしたが、厚さは任意に設定可能である。更に、金属拡散抑制層25には、タングステンの酸化物(WO<sub>3</sub>)を用いるものとしたが、これに限らず、プロトン伝導体、混合伝導体、セラミックス、およびこれらの複合材料や傾斜材料を用いても良い。例えば、プロトン伝導体としてはペロブスカイト、パイロクロア、スピネルなどの複合酸化物、混合伝導体としてはMnO<sub>3</sub>などがある。

## 【0048】

図5は、金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第2の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。基本的な構成

は図1に示した燃料電池と同様であるが、金属拡散抑制層25が、パラジウム（Pd）の緻密層21とバナジウム－ニッケル合金（V－Ni）の緻密層22の境界面に非連続的に島状に設けられている点で図1とは異なっている。

#### 【0049】

本実施例では、金属拡散抑制層25の厚さは $1\mu\text{m}$ としたが、厚さは任意に設定可能である。更に、金属拡散抑制層25には、プロトン非導電性の金属であるニッケル（Ni）を用いるものとしたが、これに限らず、プロトン伝導体、混合伝導体、絶縁体、プロトン非導電性の金属、セラミックス、およびこれらの複合材料や傾斜材料を用いても良い。例えば、プロトン伝導体としてはペロブスカイト、パイロクロア、スピネルなどの複合酸化物、混合伝導体としては $\text{MnO}_3$ 、絶縁体としては $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、プロトン非伝導性の金属としてはCoなどがある。特に絶縁体の場合は、プロトン伝達性がないため、非連続的に島状に設けるほうが有効である。

#### 【0050】

図4や図5に示した、異種金属の境界面に金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池を用いれば、異種金属同士（ここではパラジウム（Pd）とバナジウム－ニッケル合金（V－Ni））の金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。

#### 【0051】

B. 固体酸化物型：

B1. 固体酸化物型：

図6は実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極10、水素極30で電解質膜40を挟んだ構造となっている。酸素極10、水素極30の構造および材質は、固体高分子膜型と同様である。

#### 【0052】

電解質膜40は、バナジウム（V）で形成された緻密な基材43を中心とする5層構造となっている。基材43の両面には、固体酸化物からなる電解質層42、44の薄膜が成膜されている。電解質層42、44は、 $\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{SrC}$

e O<sub>3</sub>系のセラミックスプロトン伝導体などを用いることができる。電解質層 4 2、4 4 の外面には、パラジウム (P d) の被膜 4 1、4 5 が設けられている。本実施例では、P d の被膜 4 1、4 5 の厚さは 0. 1 μ m、電解質層 4 2、4 4 の厚さは 1 μ m、基材 4 3 の厚さは 4 0 μ m とした。各層の厚さは任意に設定可能である。

## 【 0 0 5 3 】

発電過程における水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金 (P t) 等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、電解質膜 4 0 と酸素極 1 0、水素極 3 0 との間に設けることができる。その他、被膜 4 1、4 5 と電解質層 4 2、4 4 との間、電解質層 4 2、4 4 と基材 4 3 との間などに設けてもよい。

## 【 0 0 5 4 】

図 7 は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、基材 4 3 を生成する (ステップ S 2 0)。次に、この基材 4 3 の両面に電解質層 4 2、4 4 を成膜する (ステップ S 2 2)。電解質層の成膜は、電解質を生成しつつ行なわれるが、電解質の生成方法に関しては後述する。基材 4 3 は緻密であるため、電解質層 4 2、4 4 の十分な薄膜化が可能である。成膜は、例えば、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリングなど種々の手法を用いることができる。最後に、電解質層 4 2、4 4 の外面に P d 膜を成膜し、電極 1 0、3 0 を取り付ける (ステップ S 4 4)。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

## 【 0 0 5 5 】

以上で説明した燃料電池によれば、緻密な基材 4 3 上に成膜することにより電解質層 4 2、4 4 を十分に薄膜化することができる。従って、電解質の膜抵抗を抑制することができ、比較的低温での運転が可能となる。本実施例では、約 6 0 0 °C 程度での運転が可能である。電解質層 4 2、4 4 を 0. 1 μ m 程度にまで薄膜化した場合には、約 4 0 0 °C 程度にまで運転温度を低下させることができる。

## 【 0 0 5 6 】

図 8 は変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である

。ケースAは、実施例の構造（図6）に相当する。つまり、緻密なVの基材の両面に電解質層を設け、更にその両面にPdの被膜を設けた構造である。図中では、図示の便宜上、基材と被膜とを区別せず、「基材」と示した。また、説明の便宜上、酸素極側から各層にL1～L5の層名を付した。

## 【0057】

本実施例の燃料電池は、緻密な基材上に電解質層が成膜されていればよい。例えば、ケースBのようにL1層にVの基材を形成し、その水素極側に位置するL2層に電解質を成膜してもよい。L1層においてVの酸素極側の面には、Pdの皮膜を形成してもよい。電解質層の水素極側にはL3層としてPdの被膜が形成される。ケースCのように、ケースBにおけるL3層を省略してもよい。ケースB、Cでは、L1層において、PdとVという異種の金属が接触しており、高温時に異種金属同士の拡散による合金化が生じることがある。従って、ケースB、Cは、400℃程度で動作させることが好ましい。かかる温度下では、電解質層の膜抵抗を抑えるため、十分な薄膜化を図ることが好ましく、例えば、0.1μm程度の厚さとするのが好ましい。

## 【0058】

ケースDのように、ケースBにおけるL1層を省略してもよい。ただし、一般に固体酸化物電解質層は酸素極との直接接触を避ける方が好ましく、かかる観点から、L1層は省略しない構成が好ましい。

## 【0059】

B2. 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型：

図9は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。電解質膜50は、バナジウム（V）で形成された緻密な基材53を中心とする5層構造となっている。基材53の水素極30側の面には、緻密体の金属拡散抑制層54が備えられている。更に金属拡散抑制層54の外面には、パラジウム（Pd）の被膜55が設けられている。

## 【0060】

一方、基材53の酸素極10側の面には、緻密体の反応抑制層52が備えられ

ており、更に反応抑制層 5 2 の外面には、固体酸化物からなる電解質層 5 1 の薄膜が成膜されている。電解質層 5 1 には、ペロブスカイトの 1 つである金属酸化物の  $\text{SrCeO}_3$  を用いる。本実施例では、Pd の被膜 5 5 の厚さは  $0.2 \mu\text{m}$ 、金属拡散抑制層 5 4 の厚さは  $1 \mu\text{m}$ 、反応抑制層 5 2 の厚さは  $0.2 \mu\text{m}$ 、電解質層 5 1 の厚さは  $0.1 \mu\text{m}$ 、基材 5 3 の厚さは  $40 \mu\text{m}$  とした。各層の厚さは任意に設定可能である。反応抑制層 5 2 には、プロトン伝導体や混合伝導体や絶縁体を用いる。

## 【 0 0 6 1 】

図 1 0 は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 2 の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。図 9 の固体酸化物燃料電池とは、反応抑制層 5 2 と基材 5 3 の境界面に、非連続的に島状にパラジウム (Pd) の緻密体 5 6 を配している点で異なっている。緻密体 5 6 は、水素分子をプロトン等に分解するので、起電力を確保するのに有効である。

## 【 0 0 6 2 】

図 1 1 は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 3 の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。

## 【 0 0 6 3 】

図 9 の固体酸化物燃料電池とは、電解質層 5 1 と基材 5 3 の境界面に、連続的にではなく非連続的に島状に反応抑制層 5 2 を配し、基材 5 3 と被膜 5 5 の境界面に、連続的にではなく非連続的に島状に金属拡散抑制層 5 4 を配している点で異なる。金属拡散抑制層 5 4 の厚さは  $1 \mu\text{m}$ 、反応抑制層 5 2 の厚さは  $0.2 \mu\text{m}$  であるが、各層の厚さは任意に設定可能である。金属拡散抑制層 5 4 や反応抑制層 5 2 が絶縁体の場合は、プロトン伝達性がないため、図 1 1 のように非連続的に島状に設けるほうが有効である。

## 【 0 0 6 4 】

図 9 ～図 1 1 に示した固体酸化物型燃料電池では、バナジウム (V) で形成された基材 5 3 と、金属酸化物で形成された電解質層 5 1 との境界面に反応抑制層 5 2 を備えることで、電解質層から酸素が移動してバナジウムと反応し、バナジ

ウムの酸化物層が形成されて燃料電池の起電力が低下することを防ぐことができる。

【 0 0 6 5 】

更に、バナジウム（V）で形成された基材 5 3 とパラジウムの被膜 5 5 の境界面に金属拡散抑制層 5 4 を備えることで、金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。

【 0 0 6 6 】

B 3. 電解質の生成方法：

ここから、先述した図 7 のステップ S 2 2 における電解質の生成方法について説明する。本実施例では、ペロブスカイト型複合酸化物の電解質の生成方法について説明する。ペロブスカイト型複合酸化物とは、 $ABO_3$  で一般表記される酸化物である。ここでは、A サイトがアルカリ金属元素となっているものとする。

【 0 0 6 7 】

図 1 2 は、本実施例における 1 通り目の電解質の生成を示す説明図である。上図は電解質生成前の分子状態を示しており、下図は電解質生成後の分子状態を示している。反応前は、 $AO$  のモル濃度は  $BO_2$  のモル濃度より小さく、これらが反応すると、 $ABO_3$  が生成されて、 $BO_2$  が残存する。例えば、 $[AO] / [BO_2] = 0.95 \sim 0.99$ （ $[ ]$  はモル濃度を表わす）とすることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

図 1 3 は、本実施例における 2 通り目の電解質の生成を示す説明図である。上図は電解質生成前の分子状態を示しており、下図は電解質生成後の分子状態を示している。反応前は、 $AO$  と  $BO_2$  以外に、 $MO_2$  という A サイトのアルカリ金属と酸化物を形成する酸化物が含まれており、これらが反応すると、 $ABO_3$  と  $AMO_3$  が生成されて、 $BO_2$  が残存する。なお、 $AO$  のモル濃度は、 $BO_2$  のモル濃度と  $MO_2$  のモル濃度の和より小さい。例えば、 $[AO] / ([BO_2] + [MO_2]) = 0.95 \sim 0.99$ （ $[ ]$  はモル濃度を表わす）が好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

ここでいうアルカリ金属と酸化物を形成する酸化物 $MO_2$ としては、例えば $TiO_2$ や $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ がある。それぞれアルカリ金属Aと反応して $ATiO_3$ ,  $AMnO_3$ ,  $AFeO_3$ という酸化物を生成する。

## 【 0 0 7 0 】

Bサイトには、例えば希土類元素が用いることができる。希土類元素は、例えばセリウムCe, ジルコニウムZr, イットリウムY, イッテリビウムYbである。

## 【 0 0 7 1 】

アルカリ金属の酸化物(AO)は、カソード・アノードガス中に含まれる二酸化炭素 $CO_2$ と反応して、炭酸塩を生成する。炭酸塩は導電率の低下や電解質層の崩壊を引き起こすので、アルカリ金属の酸化物は電解質生成後単独で存在しないことが望ましいが、図12や図13で示した電解質の生成方法によれば、AOつまりアルカリ金属の酸化物は、電解質生成後は単独で存在しなくなる。

## 【 0 0 7 2 】

本実施例の電解質生成方法は、ペロブスカイト型複合酸化物の電解質に限らず、パイロクロア型複合酸化物( $A_2B_2O_7$ ), スピネル型複合酸化物( $ABO_4$ )の電解質にも適用可能である。不純物が入っていてもよく、 $(A_{0.8}a_{0.2})BO_3$ や $ABCO_x$ 等にも適用可能である。

## 【 0 0 7 3 】

以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を採ることができることはいうまでもない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図2】 実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図3】 変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【図 4】 金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第 1 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 5】 金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第 2 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 6】 実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図 7】 実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図 8】 変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【図 9】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図 1 0】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 2 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 1 1】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 3 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 1 2】 本実施例における 1 通り目の電解質の生成を示す説明図である。

【図 1 3】 本実施例における 2 通り目の電解質の生成を示す説明図である。

【符号の説明】

1 0 …酸素極

2 0 …電解質膜

2 1 …緻密層

2 2 …緻密層

2 3 …電解質層

2 4 …緻密層

2 5 …金属拡散抑制層

3 0 …水素極

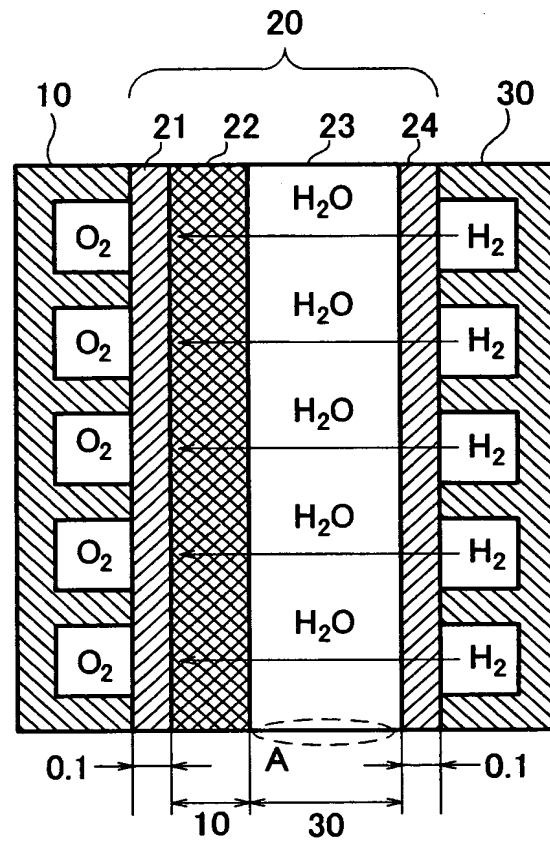
4 0 …電解質膜



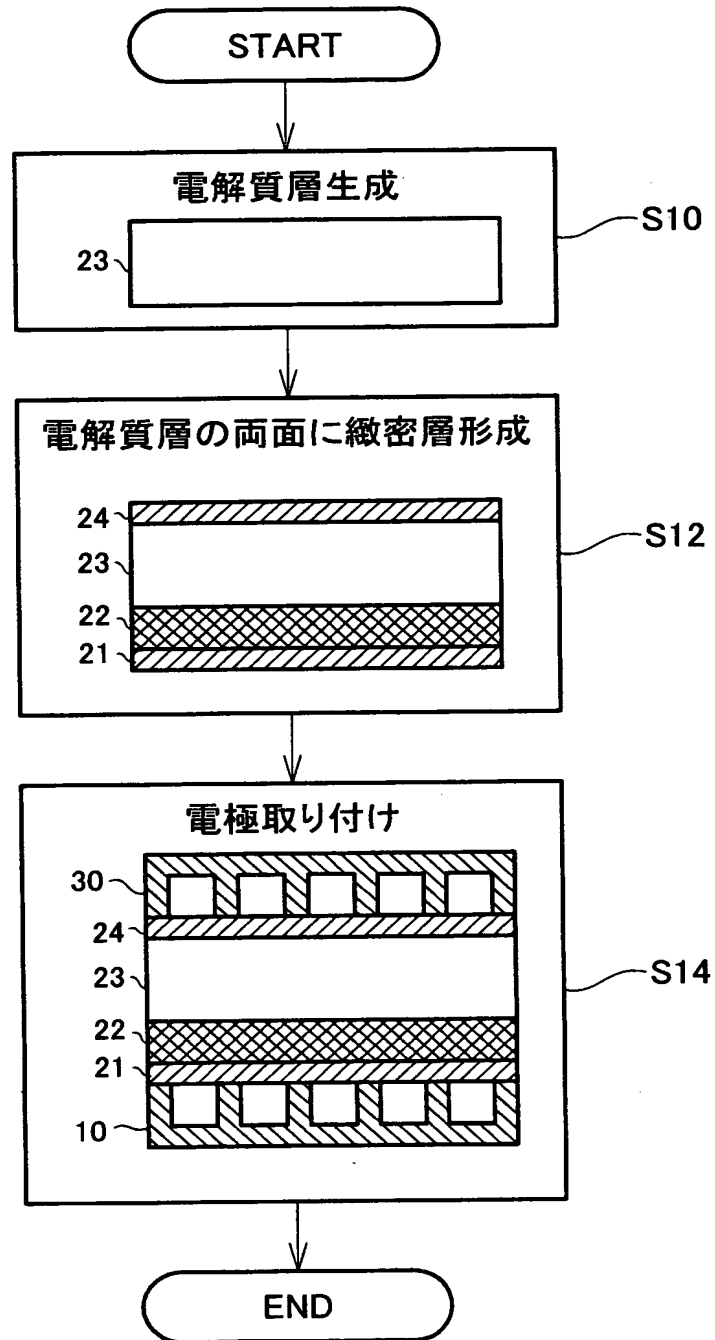
- 4 1 …被膜
- 4 2 …電解質層
- 4 3 …基材
- 5 0 …電解質膜
- 5 1 …電解質層
- 5 2 …反応抑制層
- 5 3 …基材
- 5 4 …金属拡散抑制層
- 5 5 …被膜
- 5 6 …緻密体

【書類名】 図面

【図 1】



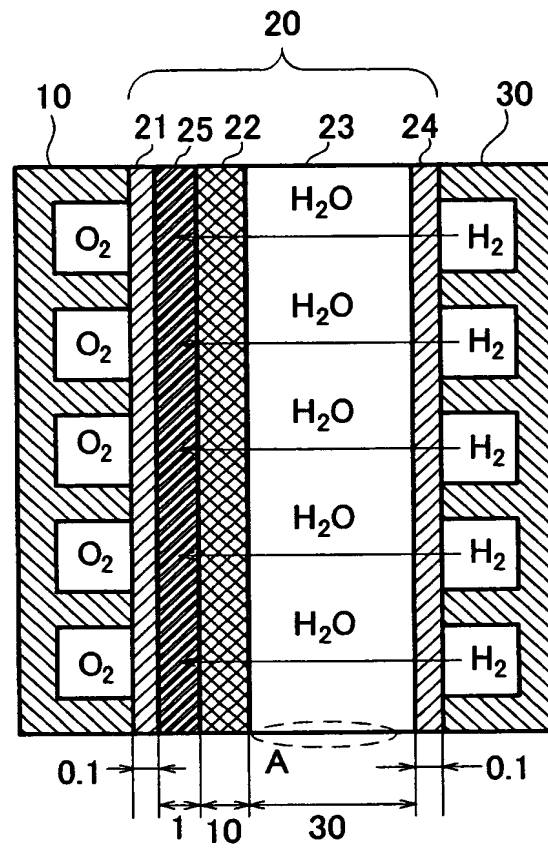
【図 2】



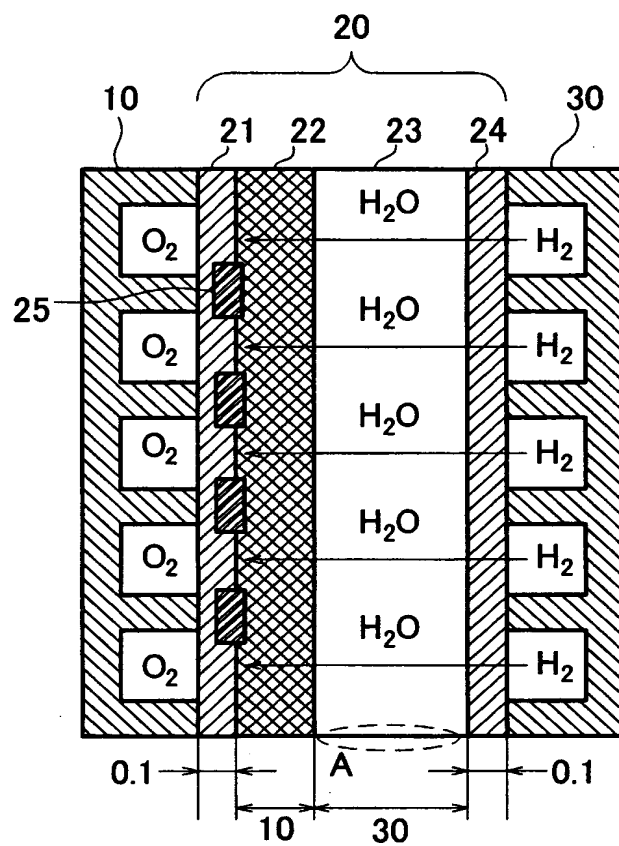
【図 3】

ケース		O <sub>2</sub> 極				電解質層				H <sub>2</sub> 極			
		A		Pd V-Ni		Pd		Pd		Pd			
B		V-Ni		Pd		Pd		Pd					
C		Pd		Pd		Pd		Pd					

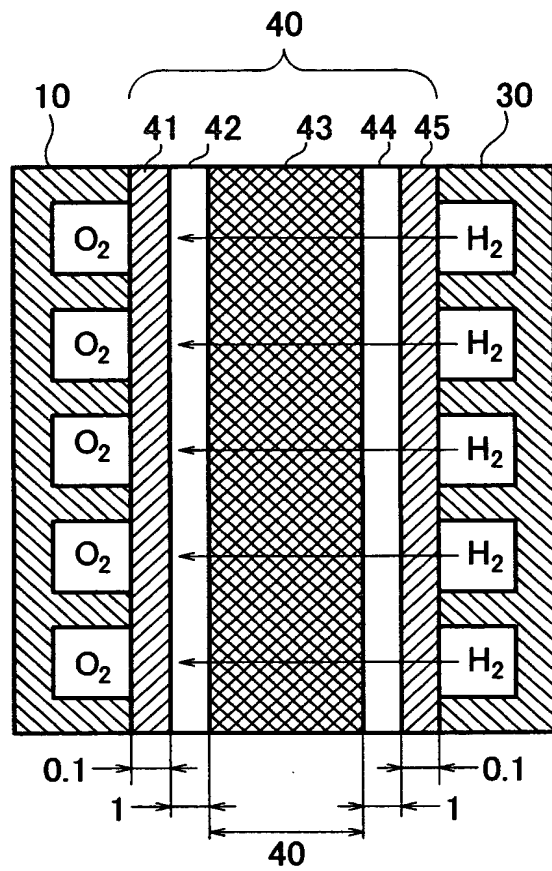
【図 4】



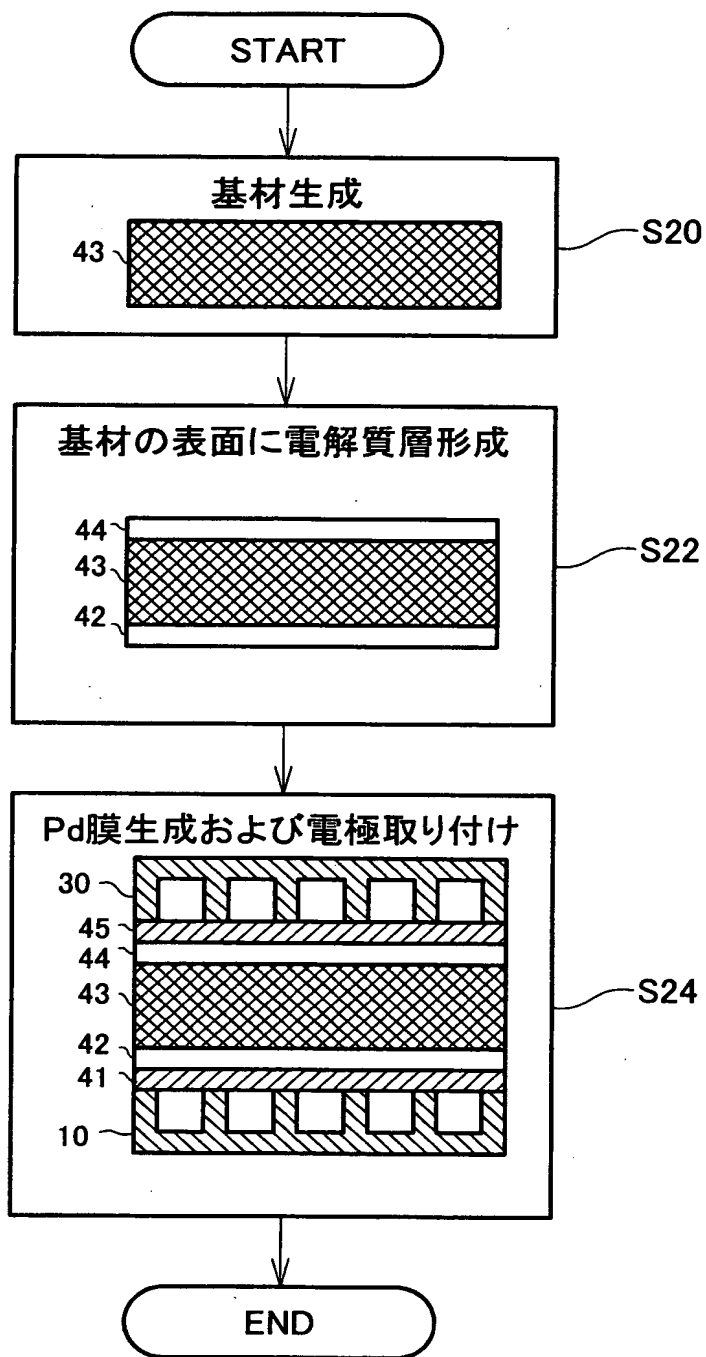
【図 5】



【図 6】



【図 7】

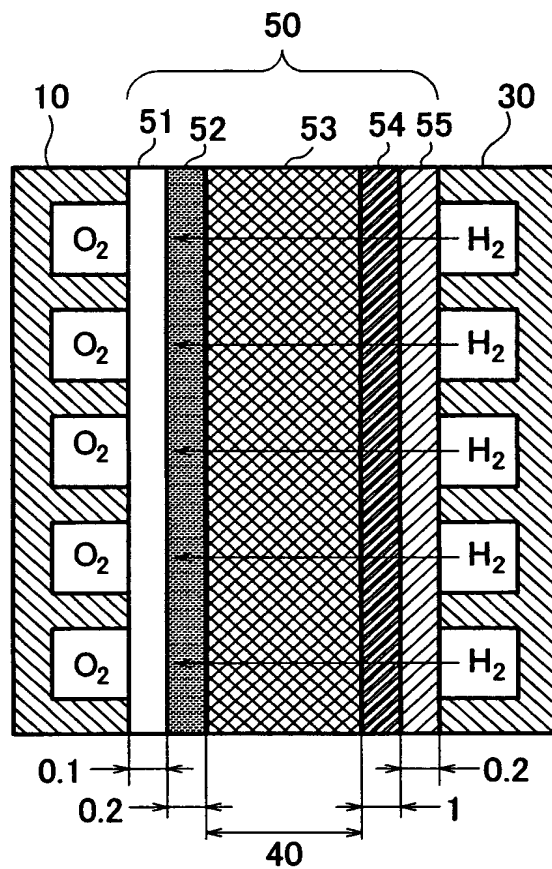




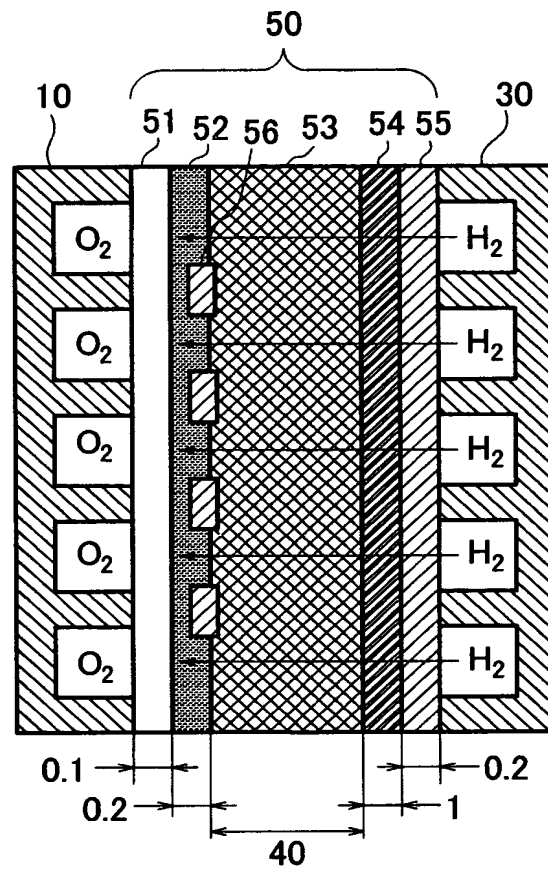
【図 8】

ケース	O <sub>2</sub> 極					H <sub>2</sub> 極				
	L1	L2	L3	L4	L5	L1	L2	L3	L4	L5
A	基材	電解質	基材	電解質	基材	Pd	○	V	○	Pd
B	Pd	V	○	Pd	-	Pd	○	Pd	-	-
C	Pd	V	○	-	-	Pd	○	-	-	-
D	-	○	Pd	-	-	-	○	Pd	-	-

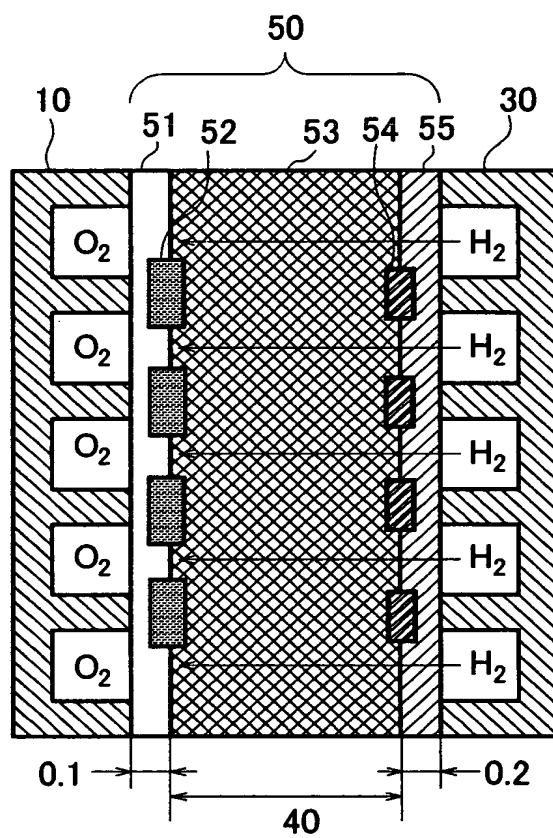
【図 9】



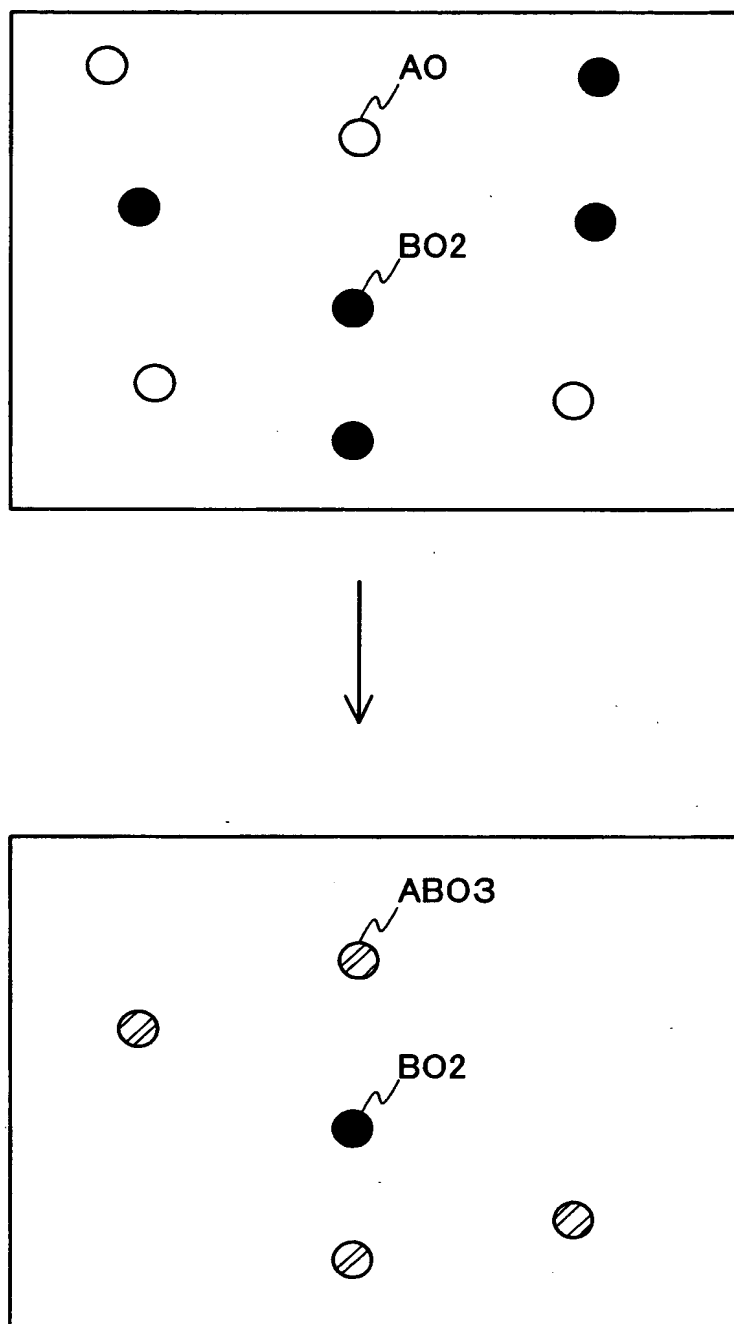
【図 1 0】



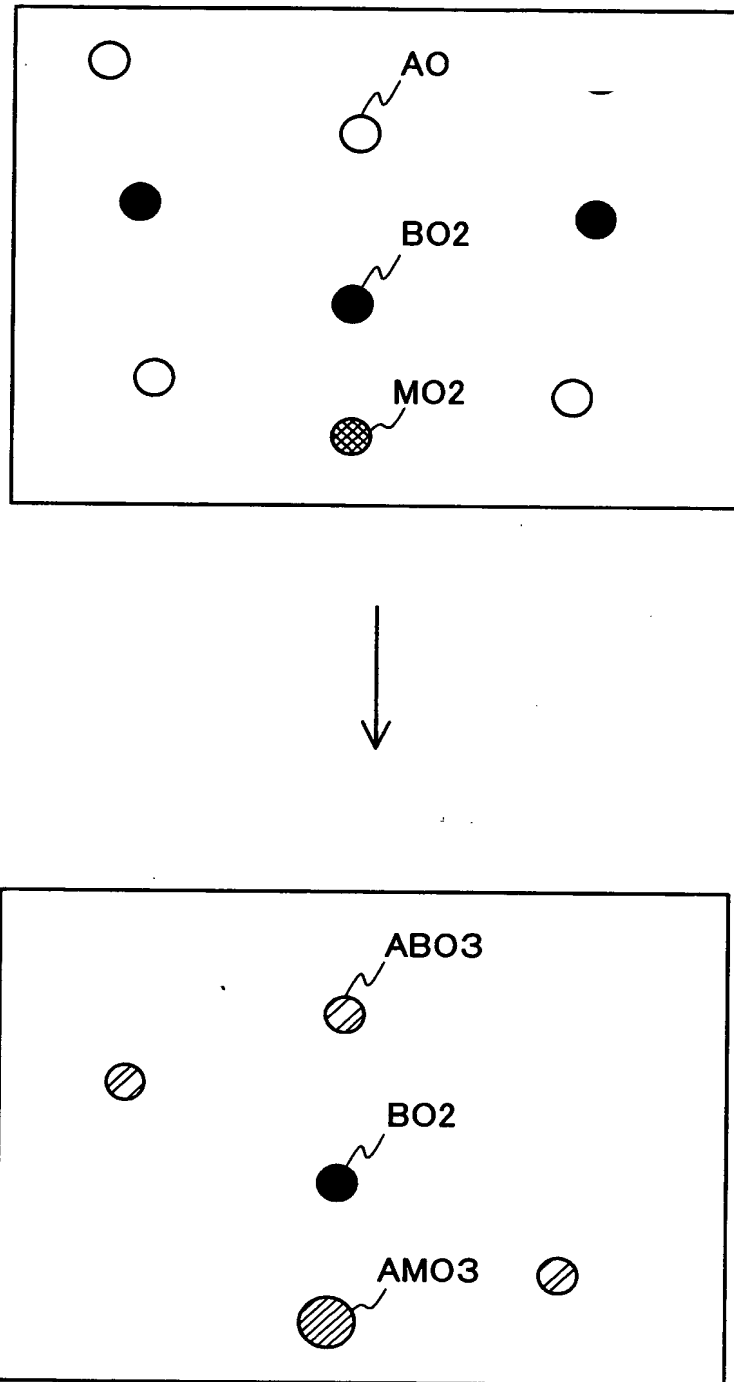
【図 1 1】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子膜型燃料電池の動作温度の上昇、および固体酸化物型の燃料電池の動作温度の低減を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子膜型燃料電池において、高分子の電解質層 2 0 の両面に水素透過性金属の緻密層 2 1、2 2、2 4 を設ける。こうすることにより、電解質層 2 0 の水分の離脱を抑制し、動作温度を上昇させることができる。一方、固体酸化物型燃料電池においては、水素透過性金属の緻密膜を基材として、その上に電解質層を成膜する。こうすることにより、電解質層を十分に薄膜化することができ、動作温度の低減を図ることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社